9. Mai 1997 (09.05.97)



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

Veröffentlichungsdatum:

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/16449 C07D 409/12, 249/12, 413/12, 271/06 A1 (43) Internationales

PCT/EP96/04559

(21) Internationales Aktenzeichen:

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Oktober 1996 (21.10.96)

(30) Prioritätsdaten: 195 40 737.7

2 November 1995 (02.11.95) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Klaus-Helmut BINDEFARMMEIGER (NUT FOR US): MULLER, NAUS-HEIMBUI (ATIDE): SOIStrasse 19, D-40393 Düsseldorf (DE). DREWES, Mark, Wilhelm (ZA/DE): Goethestrasse 38, D-40764 Langenfeld (DE), FINDEISEN, Kurt (DE/DE): Dunfelder Strasse 38, D-51375 Leverkusen (DE). GESING. Ernst, Rudolf, F. [DE/DE]; Trillser Graben 4, D-40699 Erkrath (DE). JANSEN, Johannes, R. [DE/DE]; Knipprather Strasse 47, D-40789 Monheim (DE). KIRSTEN, Rolf [DE/DE]: Carl-Langhans-Strasse 27, D-40789 Monheim (DE). KLUTH, Joachim [DE/DE]: Vimeburgstrasse 69, D-40764 Langenfeld (DE), PHILIPP, Ulrich [DE/DE]; Andreas-Gryphius-Strasse 20, D-51065 Köln (DE). RIEBEL, Hans-Jochem [DE/DE]; In der Beek 92. D-42113 Wuppertal (DE). DOLLINGER, Markus

[DE/DE]; Burscheider Strasse 154b, D-51381 Leverkusen (DE). SANTEL, Hans-Joachim [DE/DE]; Grünstrasse 9a, D-51371 Leverkusen (DE).

AKTIENGE-(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER SFLLSCHAFT: D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK. TR. UA. US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FK, GB, GK, IE, II, LU, MC, NL, FI, SEJ, UAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE. SN. TD. TG).

Veröffentlicht

Mis internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen eintreffen.

(54) Title: SUBSTITUTED SULPHONYLAMINO (THIO)CARBONYL COMPOUNDS AS HERBICIDES

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE SULFONALAMINO(THIO)CARBONYLVERBINDUNGEN ALS HERBIZIDE

#### (57) Abstract

The disclosure relates to novel substituted sulphonylamino (thio)carbonyl compounds of formula (1) in which: A stands for oxygen, sulphur, NH, N-alkyl, N-aryl, -CH=N- or -N=CH- or -CH=CH-; Q stands for oxygen or sulphur, R stands for (in each case optionally substituted) alkyl, alkenyl, alkinyl, cycloalkyl, cycloalkylaikyl, aryl, arylalkyl, heterocyclyl or heterocycloalkyl; R2 stands for cyano, nitro, halogen, or for (in each case optionally substituted) alkyl, alkoxy, alkoxycarbonyl, alkylthio,

alkylsulphinyl, alkylsulphonyl, alkenyl, alkinyl, alkenyloxy or alkinyloxy; R3 stands for (in each case optionally substituted) heterocyclyl with 5 ring members, at least one of which can be oxygen, sulphur or nitrogen and one to three others can be nitrogen. Certain previously known individual compounds are excluded. Also disclosed are salts of novel compounds of formula (I), various processes and novel intermediate products for producing the novel compounds, and the use of these compounds as herbicides.

#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue substituierte Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der Formel (1), in welcher A für Sauerstoff, Schwefel, NH, N-Alkyl, N-Aryl, -CH-N- bzw. -N-CH- oder -CH-CH- steht, Q für Sauerstoff oder Schwefel steht, R! für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl gegeoenentans suosutunenes Annyt, Annenyt, Annenyt, Sycholanyt, Cyclolanyth Aryt, Arythia and the covery to the free covery tankyt steht; R<sup>2</sup> für Cyano, Nitro, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsuffonyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy steht, und R<sup>3</sup> für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl mit 5 Ringgliedem steht, von denen mindestens eines für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und ein bis drei weitere für Stickstoff stehen können, (wobei bestimmte vorbekannte Einzelverbindungen ausgeschlossen sind), ferner Salze von neuen Verbindungen der Formel (I). verschiedene Verfahren und neue Zwischenprodukte zur Herstellung der neuen Verbindungen und deren Verwendung als Herbizide.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

Armenien	GB	Vereinigres Königreich	MX	Mexiko
Osserreich	GE	Georgien	NE	Niger
Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
Belgien	HU	Ungam	NZ	Neuseeland
Burkina Faso	1E	Irland	PL	Polen
Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
Benin	JP	Japan	RO	Rumanien
Brasilien	KE		211	Russinche Föderation
Belarus	KC			Sudan
Kanada	KP			Schweden
Zentrale Afrikanische Republik	KR		SG	Singapur
Kongo	KZ	Kasachstan		Slowenien
Schweiz	LI	Liechtenstein		Slowakei
Côte d'Ivoire		Sri Lanka		Senegal
Kamerun		Liberia		Swaziland
China	LK	Litenen		Tschad
Tschechoslowakei	LU	Luxembure		Togo
Tschechische Republik	LV	Lettland		Tedschikiston
Deutschland	MC	Monron		Trinidad und Tobago
Dünemark	MD	Republik Moldan		Ukraine
Estland	MG			Uganda
Spanien	MI			Vereinigte Statten von Amerika
Finalend				Usbekistan
Frankreich	MR		VN	Vietnam
Gabon	MW	Melani		· musuu
	Osternich Australien Blothodo Blothodo Blothodo Blothodo Blothodo Blothodo Blothodo Blothodo Blothodo Kongo Schweiz Choe d'Ivoire Kanenu Choe d'Ivoire Kanen	Osterwisch	Outerwich GE Googne Australien GN Cuines Barbaden GR Orieckreitund Baldaden GR Orieckreitund Belajen HU Uugan Belajen HU Uugan Belajen HT Balden Besin JF Japan Brailen KE Kenya Brailen KE Konya Brailen KE LE Li Li Lichenstein Conga Schweiz LI Li Lichenstein Conga Schweiz LI LI Lichenstein Conga Schweiz LI LI Lichenstein Conga Schweiz LI LI Lichenstein Conga	Demokratich   GE   Georgian   NE

WO 97/16449 PCT/EP96/04559

## SUBSTITUIERTE SULFONALAMINO(THIO)CARBONYLVERBINDUNGEN ALS HERBIZIDE

Die Erfindung betrifft neue substituierte Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen, mehrere Verfahren und neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Herbizide.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Sulfonylaminocarbonylverbindungen, wie z B. die Verbindungen N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,2,4oxadiazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 204), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 239), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 278), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-ethyl-5methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 329), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-oxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-thiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 441), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5methyl-4-methylthio-thiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 532), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2.5-dimethyl-thiazol-4-carboxamid EP 569810, Beispiel 576), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2-chlorthiazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 607), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 641), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 701), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5chlor-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 735), N-(2-Chlor-6methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 757), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methylisoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 791), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 861), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 871), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-4carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 918) und N-(2-Chlor-6-methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3,5-dimethyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 925) herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. auch EP 341489, EP 422469, EP 425948, EP 431291, EP 507171, EP 534266, DE 4029753). Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch nicht in allen Belangen zufriedenstellend

10

15

20

25

30

35

\_

Es wurden nun die neuen substituierten Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I),

$$\begin{array}{c}
O^{-R^{1}} \\
O \\
R^{2} \\
SO_{2} \\
O \\
NH \\
Q
\end{array}$$
(I)

in weicher

5

10

15

20

25

- A für Sauerstoff, Schwefel, NH, N-Alkyl, N-Aryl, -CH=N- bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht,
- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht.
- R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht,
- R<sup>2</sup> für Cyano, Nitro, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy steht, und
  - R<sup>3</sup> für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl mit 5 Ringgliedern steht, von denen mindestens eines für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und ein bis drei weitere für Stickstoff stehen können.

sowie Salze von Verbindungen der Formel (I) gefunden,

wobei die vorbekanten Verbindungen N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenyl-sulfonyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 204), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-0-xazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 329), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 278), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-ethyl-5-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 329), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-oxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 329), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-dhiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 341), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-4-methyl-thiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 341), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-4-methyl-4-methyl-4-methyl-4-methyl-4-methyl-4-methyl-4-methyl-4-methyl-4-methyl-4-methyl-4-methyl-4-methyl-4-methyl-4-methyl-4-methyl-4-methyl-4-methyl

10

15

20

569810, Beispiel 532), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2,5-dimethylthiazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 576), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2-chlor-thiazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 607), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 641), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1.3.4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 701), N-(2-Chlor-6methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-chlor-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810. Beispiel 735), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810 Beispiel 757), N-(2-Chlor-6methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810. Beispiel 791). N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 861), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)isoxazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 871), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 918) und N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3,5-dimethyl-isoxazol-4carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 925) durch Disclaimer ausgenommen sind.

Man erhält die neuen substituierten Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I), wenn man

## (a) Sulfonamide der allgemeinen Formel (II)

in welcher

A, R l und R2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit (Thio)Carbonsaurederivaten der allgemeinen Formel (III)

25 in welcher

Q und R3 die oben angegebene Bedeutung haben und

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

- 4 -

oder wenn man

(b) Sulfonyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel (IV)

in welcher

A, Q, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

in welcher

5

10

R3 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

15 oder wenn man

(c) Sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)

in welcher

A, R 1 und R2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

in welcher

R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung hat.

und Metall(thio)cyanaten der allgemeinen Formel (VII)

in welcher

5

10

15

Q die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

(d) Sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)

in welcher

A, R1 und R2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit (Thio)Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (VIII)

in welcher

Q und R3 die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

(e) Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (IX)

in welcher

5

10

15

20

A, Q,  $\mathbb{R}^1$  und  $\mathbb{R}^2$  die oben angegebene Bedeutung haben und

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

H-R3

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

(V)

in welcher

R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und gegebenenfalls die nach den Verfahren (a), (b), (c), (d) oder (e) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) nach üblichen Methoden in Salze überführt.

Die neuen substituierten Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch starke herbizide Wirksamkeit aus.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

A für Sauerstoff, Schwefel, NH, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, N-Phenyl, -CH=N- bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht,

10

- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht.
- R¹ für gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Halogen oder C¹-C₄-Alkoxy substituiertes C¹-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C²-C₆-Alkenyl oder C²-C₆-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C¹-C₄-Alkyl substituiertes C³-C₆-Cycloalkyl, C³-C₆-Cycloalkyl-C¹-C₄-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Halogen, C¹-C₄-Alkyl, C¹-C₄-Halogenalkyl, C¹-C₄-Alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Halogen, C¹-C₄-Alkyl, C¹-C₄-Halogenalkyl, C¹-C₄-Halogenalkyl, C¹-C₄-Halogenalkyl, C¹-C₄-Halogenalkyl, C¹-C₄-Halogenalkyl, C¹-C₄-Alkyl, C¹-C₄-Halogenalkyl, C¹-C₄-Alkyl, C¹-C₄-Halogenalkyl, C¹-C₄-Alkyl, C¹-C₄-Halogenalkyl, C¹-C₄-Alkyl, C¹-C₄-Halogenalkyl, C¹-C₄-Alkyl, Sirokyl, C¹-C₄-Halogenalkyl, C¹-C₄-Alkyl, Sirokyl, Sirokyl, Sirokyl, Sirokyl, Füryl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Tetrahydrofitenyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Oxadiazolyl. Thiadiazolyl ausgewählt ist,
- R<sup>2</sup> für Cyano, Nitro, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-Alkyl-Sulfonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyloxy oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyloxy steht, und
  - R<sup>3</sup> für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl der nachstehenden Formeln steht.

worin

- Q1, Q2 und Q3 jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie
  - R<sup>4</sup> für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, für C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylidenamino, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, carbonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alky-carbonyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-

WO 97/16449

5

Alkenyl oder C2-C6-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C1-C4-Alkoxy oder C1-C4-Alkoxy-carbonyl substituiertes C1-C6-Alkoxy, C1-C6-Alkylmino oder C1-C6-Alkyl-carbonylamino, für C3-C6-Alkenyloxy, für Di-(C1-C4-alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C1-C4-Alkyl substituiertes C3-C6-Cycloalkyl, C3-C6-Cycloalkylamino oder C3-C6-Cycloalkyl-C1-C4-alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C1-C4-Alkyl, Trifluormethyl und/oder C1-C4-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Phenyl-C1-C4-alkyl steht.

- 10 R5 für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod. für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C1-C4-Alkoxy, C1-C4-Alkyl-carbonyl oder C1-C4-Alkoxy-carbonyl substituiertes C1-C6-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C2-C6-Alkenyl oder C2-C6-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor. 15 Chlor, Cyano, C1-C4-Alkoxy oder C1-C4-Alkoxy-carbonyl substituiertes C1-C6-Alkoxy, C1-C6-Alkylthio, C1-C6-Alkylamino oder C1-C6-Alkyl-carbonylamino, für C3-C6-Alkenyloxy, C3-C6-Alkinyloxy, C3-C6-Alkenylthio, C3-C6-Alkinylthio, C3-C6-Alkenylamino oder C3-C6-Alkinylamino, für Di-(C1-C4-alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl sub-20 stituiertes Aziridino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C1-C4-Alkyl substituiertes C3-C6-Cycloalkyl, C5-C6-Cycloalkenyl, C3-C6-Cycloalkyloxy, C3-C6-Cycloalkylthio, C3-C6-Cycloalkylamino, C3-C6-Cycloalkyl-C1-C4-alkyl, C3-25 C6-Cycloalkyl-C1-C4-alkylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C1-C4-Alkyl, Trifluormethyl, C1-C4-Alkoxy und/oder C1-C4-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl, Phenyl-C1-C4-alkyl, Phenoxy, Phenyl-C1-C4-alkoxy, Phenylthio, Phenyl-C1-C4-alkylthio, Phenyl-
- 30 R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen, ferner

amino oder Phenyl-C1-C4-alkylamino steht, oder

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkenylthio, Alkinylthio, Alkylsulfinyl oder Alkyl-

35

10

15

20

25

30

35

sulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen.

wobei die vorbekannten Verbindungen N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 204), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 239), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-methyl-oxazol-2carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 278), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonvi)-4-ethyl-5-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 329), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-oxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 366), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethylthiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 441), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-4-methylthio-thiazol-2-carboxamid 569810, Beispiel 532), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2,5-dimethylthiazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 576), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2-chlor-thiazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 607). N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 641), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 701), N-(2-Chlor-6methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-chlor-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. 569810. Beispiel 735), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1.3.4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 757), N-(2-Chlor-6methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 791), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 861), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)isoxazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 871), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 918) und N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3,5-dimethyl-isoxazol-4carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 925) durch Disclaimer ausgenommen sind.

Gegenstand der Erfindung sind weiter vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-ammonium-, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ammonium-, Tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ammonium-, Tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ammonium-, C<sub>5</sub>- oder C<sub>6</sub>-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl)-benzyl-ammonium-Salze von Verbindungen der Formel (I), in welcher A, Q, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die oben vorzugsweise angegebene Bedeutung haben.

10

15

20

25

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

- A Schwefel, N-Methyl, -CH=N- bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht.
- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- R1 für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclopentylmethyl, Gryn, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenylmethyl oder Phenylethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclyl-methyl steht, wobei jeweils die Heterocyclylgruppe aus der Reihe Oxetanyl, Thietanyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Tetrahydrothienyl ausgewählt ist,
- R<sup>2</sup> für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n- i- oder s-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Propenyloxy oder Propinyloxy steht, und
- R<sup>3</sup> für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl der nachstehenden Formeln steht,

worin

 $Q^1,\,Q^2$  und  $Q^3$  jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie

10

15

20

25

30

35

R<sup>4</sup> für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy oder Butenyloxy, für Dimethylamino oder Diethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopexyl, Cyclopropylamino, Cycloputylamino, Cyclopentylamino, Cyclopexylamino, Cyclopexylamino, Cyclopextylmethyl, Cyclopextylmethyl, Cyclopextylmethyl, Oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht

**R** 5 für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Propenylthio. Propadienylthio Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Propenylamino, Butenylamino, Propinylamino oder Butinylamino, für Dimethylamino, Diethylamino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexyl-

methylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Tri-

10

15

20

25

30

35

fluormethyl, Methoxy und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzylthio, Phenylamino oder Benzylamino steht, oder

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen, ferner

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Propenylthio, Butenylthio, Butenylthio, Butinylthio, Butinylthio, Methylsulfonyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für Cyclopropyl stehen.

wobei die vorbekannten Verbindungen N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 204), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 239), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-methyl-oxazol-2carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 278), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-ethyl-5-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 329), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-oxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 366), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethylthiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 441), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonvl-phenylsulfonyl)-5-methyl-4-methylthio-thiazol-2-carboxamid 569810, Beispiel 532), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2,5-dimethylthiazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 576), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2-chlor-thiazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 607), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 641), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 701), N-(2-Chlor-6methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-chlor-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. 569810, Beispiel 735), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 757), N-(2-Chlor-6methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 791), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 861), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-

isoxazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 871), N-(2-Chlor-6-methoxy-carbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 918) und N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3,5-dimethyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 92.5) durch Disclaimer ausgenommen sind.

- 5 Eine ganz besonders bevorzugte Gruppe erfindungsgemäßer Verbindungen sind die Verbindungen der Formel (I), in welcher
  - A Schwefel oder -CH=CH- steht,
  - Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
  - R<sup>1</sup> für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, 2-Cyano-ethyl, 2-Fluor-ethyl, 2,2-Difluor-ethyl, 2,2-Trifluor-ethyl, 2-Chlor-ethyl, 2,2-Dichlor-ethyl, 2,2-Trichlor-ethyl, 2-Methoxy-ethyl, 2-Ethoxy-ethyl oder Oxetanyl steht,
  - R<sup>2</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy oder Trifluorethoxy steht, und
- 15 R<sup>3</sup> für gegebenenfalls substituiertes Triazolinyl der nachstehenden Formel steht,

worin

10

- Q1 für Sauerstoff oder Schwefel steht sowie
- R<sup>4</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl oder Propinyl, für Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, für Propenyloxy, für Dimethylamino oder für Cyclopropyl steht,
- R<sup>5</sup> für Chlor oder Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom sub-

20

25

10

15

20

25

30

stituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für ieweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Propenylthio, Propadienylthio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Propenylamino, Butenylamino, Propinylamino oder Butinylamino, für Dimethylamino, Diethylamino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor Chlor Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzylthio, Phenylamino oder Benzylamino steht, oder

 ${\sf R}^4$  und  ${\sf R}^5$  zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte. Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden.

Verwendet man beispielsweise 2-Fluor-6-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid und 5-Ethoxy-4-methyl-2-phenoxycarbonyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

10

15

Verwendet man beispielsweise 4-Chlor-2-ethoxycarbonyl-3-thienylsulfonyl-isothiocyanat und 5-Ethyl-4-methoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Verwendet man beispielsweise 2-Methoxycarbonyl-6-methyl-benzolsulfochlorid, 5-Ethylthio-4-methoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und Kaliumcyanat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Verwendet man beispielsweise 2-Ethoxycarbonyl-6-trifluormethyl-benzolsulfochlorid und 5-Methyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

10

15

$$\begin{array}{c|c} OC_2H_5 & OC_2H_5 \\ O & + H_2N & N & OC_2H_5 \\ CF_3 & CC_3 & CC_3 & NH & N & OC_2H_5 \\ \end{array}$$

Verwendet man beispielsweise N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-O-methyl-urethan und 4-Methyl-5-methylthio-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (e) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonamide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) haben A, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US 4546179, US 5084086, US 5157119, WO 8909214, WO9115478).

Noch nicht aus der Literatur bekannt und als neue Stoffe Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind die Sulfonamide der allgemeinen Formel (IIa)

in welcher

R1 und R2 die oben angegebene Bedeutung haben.

Man erhält die neuen Sulfonamide der Formel (IIa), wenn man Sulfonsaurechloride der Formel (VIa)

### 5 in welcher

R1 und R2 die oben angegebene Bedeutung haben.

mit Ammoniak gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Wasser bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die Sulfonsäurechloride der Formel (VIa) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

> Man erhält die neuen Sulfochloride der Formel (VIa), wenn man entsprechende Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (X)

15 in welcher

R1 und R2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem Alkalimetallnitrit, wie z.B. Natriumnitrit, in Gegenwart von Salzsäure bei Temperaturen zwischen -10°C und +10°C umsetzt und die so erhaltene Diazoniumsalzlösung mit Schwefeldioxid in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Dichlormethan, 1,2-Dichlor-ethan oder Essigsäure, und in Gegenwart eines Katalysators, wie z.B. Kupfer(I)-chlorid und/oder Kupfer(II)-chlorid, bei Temperaturen zwischen -10°C und +50°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

20

Die als Vorprodukte benötigten Aminoverbindungen der Formel (X) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE 3018134, DE 3804794, EP 298542, Herstellungsbeispiele).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden (Thio)Carbonsäurederivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (III) haben Q und R<sup>3</sup> vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugst für Q und R<sup>3</sup> angegeben wurde; Z steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy, insbesondere für Chlor, Methoxy, Ethoxy oder Phenoxy

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 459244, EP 341489, EP 422469, EP 425948, EP 431291, EP 507171, EP 534266).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonyliso(thio)cyanate sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der Formel (IV) haben A, Q, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A, Q, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> angegeben wurde

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 46626, US 4701535, Herstellungsbeispiele).

Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Heterocyclen sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In der Formel (V) hat R<sup>3</sup> vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R<sup>3</sup> angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formel (V) sind bekannt und/oder k\u00f3nnen nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 341489, EP 422469, EP 425948, EP 431291, EP 507171, EP 534266).

10

15

20

25

Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (c) und (d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonsäurechloride sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In der Formel (VI) haben A, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VI) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US 4546179, US 5084086, US 5157119, WO 5909214, WO 9115478, WO 9213845, Herstellungsbeispiele). Neu sind jedoch, wie bereits angegeben, die Verbindungen der Formel (IV) mit A = S, d.h. die Untergruppe der Formel (IVa).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (1) als Ausgangsstoffe zu verwendenden (Thio)Carbonsäureamide sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In der Formel (VIII) haben Q und R<sup>3</sup> vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für Q und R<sup>3</sup> angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VIII) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 459244).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (f) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In der Formel (IX) haben A, Q, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A, Q, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> angegeben wurde; Z steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy, insbesondere für Chlor, Methoxy, Ethoxy oder Phenoxy.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IX) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgem
äßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) werden vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische

10

15

20

25

30

und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol; Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan; Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutyl-keton; Ester wie Essigssäuremethylester und e-thylester; Nitrile wie z.B. Acetonitril und Propionitril; Amide wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Als Reaktionshilfsmittel bzw. als Säureakzeptoren können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalimetallhydroxide wie z.B. Natrium- und Kaliumhydroxid, Erdalkalihydroxide wie z.B. Calciumhydroxid, Alkalicarbonate und -alkoholate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kalium-tert-butylat, ferner basische Stickstoffverbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Diisobutylamin, Diisobutylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethyldiisopropylamin, N.N-Dimethylbenzylamin, N.N-Dimethyl-anilin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2-4-Dimethyl-, 2-Ethyl-, 4-Ethyl- und 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).

Die Reaktionstemperaturen können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und +100°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenahert aquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdunnungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils er-

10

15

20

25

30

forderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Aus den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können gegebenenfalls Salze hergestellt werden. Man erhält solche Salze in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, beispielsweise durch Losen oder Dispergieren einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, Aceton, tert-Butyl-methylether oder Toluol, und Zugabe einer geeigneten Base. Die Salze konnen dann - gegebenenfalls nach längerem Rühren - durch Einengen oder Absaugen isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

<u>Dikotyle Unkräuter der Gattungen:</u> Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, 'Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

<u>Dikotyle Kulturen der Gattungen:</u> Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokoryle Unkräuter der Gattungen. Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus. Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

10

15

20

25

30

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, ... Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen
mit und ehne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-,
Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Olpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (1) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

In gewissem Umfang zeigen Verbindungen der Formel (I) auch fungizide Wirkung, beispielsweise gegen Pyricularia oryzae an Reis.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Ole, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester. Ketone wie

10

15

20

Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Menlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können im den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pullvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkhool, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Ole sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdan und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

30 Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanit, Arylcarbonsauren, wie z.B. Dichlorpicolinsaure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansauren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansaureester, wie z.B.

10

15

20

Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham, Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstruktur-verbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

30 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe k\u00f6nnen sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie k\u00f6nnen auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hangt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen

- 25 -

liegen die Aufwandmengen zwischen I g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

5

Herstellungsbeispiele:

Beispiel I

(Verfahren (a))

5

10

15

Zu einer Lösung von 7,9 g (30 mMol) 5-Ethoxy-4-methyl-2-phenoxycarbonyl-2,4-di-hydro-3H-1,2,4-triazol-3-on in 150 ml Acetonitril gibt man nacheinander 7,5 g (32 mMol) 4-Methyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid und 4,9 g (32 mMol) 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU). Die Reaktionsmischung wird ca. 15 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Der Rückstand wird dann in Methylenchlorid aufgenommen, mit IN-Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert.

Man erhält 9,2 g (76% der Theorie) 5-Ethoxy-4-methyl-2-(4-methyl-2-methoxy-carbonyl-thien-3-yl-sulfonylaminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 169°C.

Beispiel 2

(Verfahren (b))

5

10

2,1 g (8 mMol) 2-Ethoxycarbonyl-4-methyl-thien-3-yl-sulfonylisocyanat werden zu einer Lösung von 1,35 g (8 mMol) 4-Methyl-5-propargylthio-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on in 50 ml Acetonitril gegeben. Die Mischung wird dann 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt, anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand mit Diethylether verrührt und das kristallin angefällene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 1,4 g (40% der Theorie) 4-Methyl-5-propargylthio-2-(2-ethoxycarbonyl-4-methyl-thien-3-yl-sulfonylaminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 175°C.

Beispiel 3

$$\begin{array}{c} \text{OCH}_3\\ \\ \text{O}\\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{O}\\ \\ \text{O}\\ \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{O}\\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{O}\\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\\ \\ \text{S} \\ \text{C}_7\text{H}_8 \end{array}$$

(Verfahren (c))

5

10

15

Eine Lösung von 3,8 g (20 mMol) 4-Ethoxy-5-ethylthio-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on in 50 ml Acetonitril wird mit 6,0 g (24 mMol) 2-Methyl-6-methoxy-carbonyl-benzolsulfochlorid, 2,6 g (40 mMol) Natriumcyanat und 1,2 g (15 mMol) Pyridin versetzt und die Reaktionsmischung wird 3 Tage bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Dann wird mit etwa gleichen Volumenanteilen Methylenchlorid und Wasser auf etwa das dreifache Volumen verdünnt und mit 1N-Salzsäure schwach angesäurert (pH ~ 3). Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingeengt und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert.

Man erhält 5,0 g (56% der Theorie) 4-Ethoxy-5-ethylthio-2-(2-methyl-6-methoxy-carbonyl-phenylsulfonylaminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 135°C.

Beispiel 4

(Verfahren (d))

5

10

- 2,0 g (36 mMol) Kaliumhydroxid-Pulver werden bei 20°C bis maximal 35°C zu einer Lösung von 1,52 g (12,0 mMol) 5-Methyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid in 150 ml Dioxan gegeben. Nach 30 Minuten werden im Wasserstrahlvakuum bei 30°C bis 35°C ca. 50 ml Dioxan abdestilliert. Anschließend wird die Mischung portionsweise mit 3,6 g (12,6 mMol) 4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid versetzt und die Reaktionsmischung wird ca. 12 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit 2N-Salzsäure angesäuert. Dann wird zweimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- Man erhält 2,3 g (52% der Theorie) N-(4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thien-3-ylsulfonyl)-5-methyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid vom Schmelzpunkt 142°C.

Analog zu den Beispielen 1 bis 4 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

$$\begin{array}{ccc}
& O^{-R^1} \\
& O \\
&$$

# Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Bsp Nr.	A 	Q	RI	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmelz- punkt (°C)
5	S	0	СН3	СН3	N=( N-CH	178
6	S	0	СН3	СН3	N − CH3	192
7	СН=СН	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	СН3	N CH3	154
8	СН=СН	0	С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> -і	СН3	N=( N-CH,	124

Tabelle 1 (Fortsetzung)								
Bsp Nr.	A	Q	RI	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmelz- punkt (°C		
9	СН=СН	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N=( N,0	115		
10	СН=СН	0	C2H5	CH3	N=( CH	85		
11	СН≖СН	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	N=( CH	59		
12	СН=СН	0	С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> -і	CH <sub>3</sub>	N=( N,O	(amorph)		
13	S	o	СН3	СН3	N=(CH	157		
14	s	o	СН3	СН3	N=CH,	158		
15	СН=СН	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	СН3	N = (0-C³+	168		
16	СН=СН	o	С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> -і	СН3	N CH	144		

Tabelle	Tabelle 1 (Fortsetzung)							
Nr.	A	Q	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmelz- punkt (°C)		
17	СН=СН	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	СН3	0-C'H'-u	122		
18	СН≃СН	0	С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> -і	CH <sub>3</sub>	N-CH,	167		
19	СН=СН	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	СН3	0-CH <sup>3</sup>	114		
20	СН≖СН	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	о-сн <sup>2</sup>	142		
21	СН=СН	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	O-C <sup>5</sup> H <sup>8</sup>	106		
22	СН=СН	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	O-C,H,-n	105		
23	СН=СН	o	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	N − CH,	112		
24	СН=СН	О	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CH <sub>3</sub>	N-C2H5	115		

Tabelle	Tabelle   (Fortsetzung)						
Bsp Nr.	A	Q	R <sup>I</sup>	R <sup>2</sup>	$\mathbb{R}^3$	Schmelz- punkt (°C)	
25	CH=CH	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	N=(C,H,	77	
26	СН=СН	0	C3H7-i	СН3	$\begin{array}{c} O \\ N = \begin{pmatrix} C_2H_3 \end{pmatrix}$	131	
27	S	0	СН3	СН3	N=( N-CH <sup>2</sup>	158	
28	S	o	СН3	СН3	-N-CH,0CH,	175	
29	S	О	СН3	CH <sub>3</sub>	N= Br	151	
30	S	o	СН3	СН3	~ N ~ O - C, H,	155	
31	S	o	CH <sub>3</sub>	СН3	_N=(0-CH <sup>3</sup>	184	
32	S	0	СН3	СН3	N-CH,	151	

Tabelle 1 (Fortsetzung)								
Bsp Nr.	A	Q	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmelz- punkt (°C)		
33	S	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N=( 0-cH,	191		
34	S	0	CH <sub>3</sub>	СН3	-N-CH,	142		
35	S	o	CH <sub>3</sub>	СН3	N-CH <sub>3</sub>	122		
36	s	o	СН3	СН3	0 N=( C3H4-i	121		
37	S	0	СН3	СН3	N=(0-CH,	187		
38	S	0	СН3	СН3	, N=( C <sup>1</sup> H <sup>2</sup>	163		
39	S	0	СН3	CH <sub>3</sub>	N=( CH'-U	124		
40	S	0	СН3	СН3	N=( 0-C,H,-i	162		

Tabelle	<u>Tabelle 1</u> (Fortsetzung)									
Bsp Nr.	A	Q	R¹	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmelz- punkt (°C)				
41	S	0	СН3	СН3	N-C2H	144				
42	СН=СН	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	СН₁	N-CH,	125				
43	СН=СН	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	СН3	N=( N-C <sup>3</sup> H²	120				
44	СН=СН	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	СН3	-N-CH,	121				
45	СН=СН	0	С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> -п	CH <sub>3</sub>	~N -C'H'	118.				
46	СН=СН	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	СН3	N=(0-C,H	130				
47	CH=CH	O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CH <sub>3</sub>	N-CH,	107				
48	СН=СН	o	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CH <sub>3</sub>	~N N-CH,	87				

Bsp A Nr       Q R¹       R²       R³       Schmetz-punkt (°C)         49       CH=CH O CH₂CF₃ CH₃       CH₃       N — CH₃       113         50       CH=CH O C₂Hγ-n CH₃       CH₃       N — CH₃       122         51       S O CH₃ CH₃       CH₃       N — CH₃       137         52       S O CH₃       CH₃       CH₃       N — CH₃       185         53       S O CH₃       CH₃       CH₃       N — CH₃       184         54       S O C₂H₅       CH₃       N — CH₃       N — CH₃       161         55       S O C₂H₅       CH₃       N — CH₃	Tabelle	el (Fortset	zung)				
50 CH=CH O C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> -n CH <sub>3</sub>		A	Q	RI	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmelz- punkt (°C)
51 S O CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sub>N</sub> -CH <sub>3</sub> 137  52 S O CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sub>N</sub> -CH <sub>3</sub> 185  53 S O CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N <sub>N</sub> -CH <sub>3</sub> 184  54 S O C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> N <sub>N</sub> -CH <sub>3</sub> 161  55 S S O C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> N <sub>N</sub> -CH <sub>3</sub> 161	49	СН=СН	0	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N=(	
51 S O CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	50	СН=СН	O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	n=(	122
53 S O CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> $\stackrel{1}{\underset{N=0}{\stackrel{N}{\longrightarrow}}} \stackrel{1}{\underset{N=0}{\stackrel{N}{\longrightarrow}}} \stackrel{1}{\underset{N}{\longrightarrow}}} \stackrel{1}{\underset{N=0}{\stackrel{N}{\longrightarrow}}} \stackrel{1}{\underset{N=0}{\stackrel{N}{\longrightarrow}}} \stackrel{1}{\underset{N}{\longrightarrow}} $	51	S	0	CH₃	СН3	-N-CH,	137
54 S O C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	52	S	0	CH <sub>3</sub>	СН3	N=(	185
2n, cn, 161 N= 0-c, μ,	53	S	O	СН3	CH <sub>3</sub>	N=(0-C,H,-i	184
SS S O $C_2H_5$ $CH_3$ $\bigcap_{\substack{N=CH_5\\N=CH_1}}$ 131	54	S	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	, N=(0-C³H²	161
	55	S -	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	СН3	N-CH'	131

Bsp Nr.	A	Q	Rl	R <sup>2</sup>	Ŗ <sup>3</sup>	Schmelz- punkt (°C)
56	S	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	СН3	N=( S-C2)	
57	S	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>СН</b> 3	- N = 0-CH	178
58	S	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	N= 0-C,H,	133
59	s	o	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	СН3	N=(0-C;H,	131 Pi
60	S	o	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	СН3	~ N=(0-C)-	159 1 <sub>5</sub>
61	S	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	~ N=(C,H,	132
62	S	o	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	N CF,	-
63	s	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	-, <u>\</u>	142

Bsp		rtsetzung) Q	ŖΙ	R <sup>2</sup>	. R <sup>3</sup>	Schmelz-
Nr.		-				punkt (°C
64	S	o	С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	N=( -N, N-C'H'	108
65	S	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	N=CH3	
66	S	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	СН3	N=C <sup>3</sup> H²	135
67	S	o	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	СН3	N = C3H2-L	
68	S	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	N-CH,	
59	S	o	С <sub>2</sub> н <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	N = (C <sub>3</sub> H <sub>1</sub> ·n	141
70	S	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	СН3	~N ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	141

Bsp	A	Q	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmelz-
Nr.						punkt (°C)
71	CH=CH	0	С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> -і	CF <sub>3</sub>	N=( N,O	73
72	S	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	СН3	N=( N,C	139
73	СН=СН	0	СН3	OCF3	N=(0-C2H2	181
74	CH=CH	0	СН3	OCF3	N=( N,O	107
75	s	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	N=CH	114
76	S	0.	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	CH <sub>3</sub>	, N=( 0-C³H 0 CH'	152
77	S	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	СН3	N CH	146
78	S	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	CH <sub>3</sub>	N-CH,	164
79	S	O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	N - CH,	167

Tabelle	e 1 (Fortset	zung)					
Bsp Nr.	Α	Q	R <sup>‡</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmeiz- punkt (°C)	
80	s	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН <sub>3</sub>	N=( N-cH²	113	
81	S	o	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	СН3	N-CH,	131	
82	S	o	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	СН3	N=(0-CH <sup>3</sup>	173	
83	s	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	СН3	N-CH,	87	
84	s	o	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	СН3	N = CH,	125	
85	s	o	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	CH <sub>3</sub>	0-C2H2	127	
86	s	o	С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> -і	СН3	0-C2H2	126	
87	S	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i		N=(0-C3H'-!	136	

Tabelle	<u>: 1</u> (Fo	ortsetzung)				
Bsp Nr.	Α	Q	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmelz- punkt (°C)
88	S	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	, — ( сн,осн, о	106
89	S	O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	O-CH <sup>3</sup>	117
90	S	O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	N= 0-CH,	90
91	S	o	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	N-CH,	134
92	S	o	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	сн3	N=(Br	141
93	S	o	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	сн3	~ N= (0-C,H,	142
94	S	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	N-C;H,	90
95	S	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	N-CH3	119
96	S .	0 .	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	СН3	N = Br	159

Tabell	Tabelle   (Fortsetzung)									
Bsp Nr.	Α	Q	RI	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmelz- punkt (°C)				
97	S	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	СН3	, , CH, OCH,	130				
98	S	o	С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> -і	CH <sub>3</sub>	N=(C,H,	145				
99	<b>s</b>	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CH <sub>3</sub>	O CH3	109				
100	S .	О	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CH <sub>3</sub>	N=C,H,·n	95				
101	S	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CH <sub>3</sub>	N=(C3H3-i	84				
102	S	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CH <sub>3</sub>	~ N ← CH,OCH,	89				
103	S	o	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CH <sub>3</sub>	~N ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	135				
104	S	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	N CH,OCH,	155				

T-L-11-	1 /	F
Tabelle		Fortsetzung)

Bsp Nr.	A	Q	RI	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmelz- punkt (°C)
105	S	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	СН3	N-CH3	116
106	S	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	СН3		136
107	S	0	С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> -і	СН3	N=CH,	135
108	S	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	СН3	N=( C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> -n	98
109	S	0	С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> -і	СН3	N-CH,	120
110	S	, <b>O</b>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	СН3	-N-C5H2	140
111	S	O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	СН3	N-CH3	137

Bsp Nr.	A	Q	RI	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmeiz- punkt (°C)
112	S	0	С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> -і	CH <sub>3</sub>	N=( OCF)	145
113	S	0	С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> -і	СН3	N=(CH,-0,CH,	124
114	S	0,	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	N=(0-CH)	108
115	S	0	С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> -п	CH <sub>3</sub>	~N=(C,H,	138
116	S	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	~ N=( N-CH3	93
117	S	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	O N-CH3	130
118	S	O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	СН3	N-O CH3	128
19	S	0	СН3	CH <sub>3</sub>	N=(0-C+H2	248 (Na-Salz)

Tabelle	le I (Fortsetzung)								
Bsp Nr.	A	Q	RI	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmelz- punkt (°C)			
120	СН=СН	0	СН3	CI	N=( N,O	78			
121	СН=СН	О	сн3	СН3	CH <sub>3</sub>	120			
122	СН=СН	0	CH <sub>3</sub>	Cl	CH3	68			
123	СН=СН	0	СН3	СН3	N-0	54			
124	СН=СН	0	СН3	CI	N-0	147			
125	СН=СН	0	СН3	СН3	O-C,H,	118			
126	СН=СН	0	CH <sub>3</sub>	CI	0-C2H2	63			
127	СН=СН	0	СН3	CI	_N=( C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	167			
128	СН=СН	О	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	~N=( C2H5	128			

Tabelle	e i (Fortset	zung)				
Bsp Nr.	Α	Q	Rl	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmelz- punkt (°C)
129	СН=СН	0	СН3	CI	N-CH,	95
130	СН=СН	0	CH3	C!	N-CH3	153
131	СН=СН	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CI	N=( N-CH2	145
132	СН=СН	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CI	ON-CH,	98
133	СН=СН	o	С3Н7-п	CI	N=( N−CH, N-CH,	89
134	Сн=Сн	0	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CI	0-c,H,	110
135	СН=СН	О	СН3	осн <sub>3</sub>	_N ← (O-C³H²-i	175
136	СН=СН	0	СН3	осн <sub>3</sub>	N - CH3	190

O C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-i Cl

137 CH=CH

Tabello	Tabelle 1 (Fortsetzung)					
Bsp Nr	Α .	Q	RI	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmelz- punkt (°C)
138	CH=CH	0	تر	CH <sub>3</sub>	N=(0-C;H,	146
139	СН=СН	0	تر	CH <sub>3</sub>	N-CH,	158
140	СН=СН	0	СН3	СН3	N-CH,	150
141	СН=СН	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N-CH,	142
142	СН=СН	O	СН3	CH <sub>3</sub>	O CF,	145
143	СН=СН	O	СН3	СН3	N=CH,	148
144	СН≖СН	o	СН3	СН3	. N - Сн,	155
					`o-C <sub>3</sub> H,-n	(Na-Salz)

Tabelle	[Fortset	zung)				
Bsp Nr.	A	Q	R <sup>I</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmelz- punkt (°C)
145	СН=СН	0	СН3	CH <sub>3</sub>	- N N-CH3	185
					N=( S-CH <sub>3</sub>	(Na-Salz)
146	СН≖СН	O	CH <sub>3</sub>	CII3	N=( C,Hs	163
147	СН=СН	0	СН3	СН3	~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	122
					>	
148	СН=СН	0	СН3	СН3	~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	137
149	СН=СН	0	СН <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		156
150	СН=СН	0	СН3	СН3	CF,	122
					'n=( ,s	

Tabell	Tabelle 1 (Fortsetzung)					
Bsp Nr.	A	Q	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmelz- punkt (°C)
151	СН=СН	0	CH <sub>3</sub>	СН3	N-CH,CH,	166
152	СН-СН	o	СН3	СН3	N=CH,CH,	125
153	СН=СН	o	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N S-CH,CH,	137
154	СН=СН	o	СН3	СН3	0 N-CH, N=( C <sub>3</sub> H,-1	179 (Na-Salz)
155	сн=сн	0	СН3	СН3	N N - C, H	153
156	CH=CH	0	CH <sub>3</sub>	СН3	N= S-CH,	172
157	СН=СН	o	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	. Î .	124

CH<sub>3</sub>

 $CH_3$ 

158

CH=CH

o

Tabel	le I (Fortse	tzung)				
Bsp Nr.	A	Q	R <sup>j</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmeiz- punkt (°C)
159	СН=СН	0	CH <sub>3</sub>	СН3	N=( s-c,H,	156
160	СН=СН	O	CH₃	СНЭ	- N = S	138
161	СН=СН	0	CH₃	СН3	о N=( s	137
162	СН=СН	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	м= О-сн <sup>3</sup>	160
163	СН=СН	0	СН3	CH <sub>3</sub>	O-C;H,	139
164	СН=СН	0	СН3	СН3	N O-CH'	174
165	СН=СН	0	СН3	СН3	-N-C,H,-n	119

Bsp Nr.	A	Q	RI	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmelz- punkt (°C)
166	СН=СН	0	СН3	СН3	N=( 0-c,H,	158
167	СН=СН	0	CH <sub>3</sub>	СН3	N CH,	148
168	СН=СН	o	СН3	СН3	N-CH,	128
169	СН=СН	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	_N _ CH'	145
170	СН=СН	0	СН3	СН3	, , = ( , , -cr	
171	CH=CH	0	CH <sub>3</sub>	СН3	O N-C <sub>2</sub> F	, 129 I,
172	СН=СН	О	СН3	сн <sub>3</sub>	~ N ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	136

Tabelle ! (Fortsetzung)							
Bsp Nr.	A	Q	R.I	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmelz- punkt (°C)	
173	СН=СН	0	СН3	СН3	N CI	155	
174	СН=СН	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	~N ← CI	129	
175	СН=СН	0	СН3	CH <sub>3</sub>	N-CH <sub>3</sub>	150	
176	СН=СН	0	СН3	СН3	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	148	
177	СН=СН	o	СН3	СН3	N = CH,	149	
178	СН=СН	o	СН3	СН3	-N-0.CH	99	

Tabelle 1	(Fortsetzung)

Bsp Nr.	Α	Q	. <b>R</b> 1	R <sup>2</sup>	$\mathbb{R}^3$	Schmelz- punkt (°C)
179	CH=CH	0	СН3	CH <sub>3</sub>	N=( S-C,H,-i	115
180	СН=СН	O	СН3	СН3	, s , c , c , s , s , s , s , s , s , s	114
181	СН=СН	0	СН3	CH <sub>3</sub>	N-0.CH,	125
182	СН=СН	o	СН3	СН3	ON NO.CH,	124
183	CH=CH	0	СН3	CH <sub>3</sub>	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	105
184	СН=СН	0	СН3	С <b>н</b> 3	N CH,	131
185	СН=СН	О	СН3	сн3	-n=-	149

Tabell	Tabelle 1 (Fortsetzung)						
Bsp Nr.	Α	Q	R1	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmeiz- punkt (°C)	
186	s	0	С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> -п	СН3	O CH,		
187	СН=СН	0	сн3	NO <sub>2</sub>	~ CH,	180	

BNSDOCID: <WO\_\_9718449A1\_\_

Die in Tabelle I als <u>Beispiel 119</u> aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

(Salzbildung)

5

10

Eine Mischung aus 2,0 g (5 mMol) 5-Ethoxy-4-methyl-2-(4-methyl-2-methoxy-carbonyl-thien-3-yl-sulfonylaminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und 75 ml Acetonitril wird mit 0,17 g (5,5 mMol) Natriumhydrid (80%ig) versetzt und die Mischung wird ca. 60 Minuten bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Das kristallin angefallene Produkt wird dann durch Absaugen isoliert.

Man erhält 2,0 g (94% der Theorie) des Natriumsalzes von 5-Ethoxy-4-methyl-2-(4-methyl-2-methoxycarbonyl-thien-3-yl-sulfonylaminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als farbloses kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 248°C.

# Ausgangsstoffe der Formel (II)

## Beispiel (II-1)

5 12.0 g (42,6 mMol) 4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid werden in 100 ml Methylenchlorid gelöst und mit 8,2 g (85,4 mMol) Ammoniumcarbonat versetzt. Die Mischung wird ca. 24 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Dann wird vom ungelösten Salz abgesaugt, das Filtrat im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand mit Diethylether digeriert und das kristalline Produkt durch Absaugen isoliert.

> Man erhält 9,1 g (91% der Theorie) 4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3sulfonamid als heligelben Feststoff vom Schmelzpunkt 76°C.

> Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen der Formel (II) hergestellt werden:

- 4-Methyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid (Fp.: 54°C),
- 4-Methyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid (Fp.: 65°C),
- 4-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid (Fp.: 90°C),
- 4-Methyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid.
- 4-Ethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid, 20
  - 4-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
  - 4-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
  - 4-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
  - 4-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,

10

	4-1 ldot-2-methoxycaroonyr-thiophen-3-sunonamid,
	4-Fluor-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
5	4-Fluor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Chlor-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Chlor-?-ethexycarbony! thiophen-3-sulfonamid,
	4-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
10	4-Chlor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Brom-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Brom-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Brom-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Brom-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
15	4-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Methoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
20	4-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Methylthio-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Methylthio-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
25	4-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid
	4-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid

- 4-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
- 4-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
- 4-Trifluormethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid
- 4-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid.
- 4-Difluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
  - 4-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
  - 4-Difluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
- 4-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
- 4-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
- 10 4-Trifluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
  - 4-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
  - 4-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
  - 4-Trifluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid
  - 6-Methyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid (Fp.: 118°C),
  - 6-Methyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid (Fp.: 277°C),
  - 6-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
  - 6-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid (Fp.: 122°C),
  - 6-Methyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid,
  - 6-Ethyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
- 20 6-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid.
  - 6-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
  - 6-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
  - 6-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid,
  - 6-Fluor-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
- 25 6-Fluor-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
  - 6-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
  - 6-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,

15

20

- 6-Fluor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid,
- 6-Chlor-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
- 6-Chlor-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
- 6-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid.
- 6-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid.
  - 6-Chlor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzol-sulfonamid
  - 6-Brom 2-methoxycarbonyl benzolsulfonamid,
  - 6-Brom-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
  - 6-Brom-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
- 10 6-Brom-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
  - 6-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid.
  - 6-Methoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
  - 6-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
  - 6-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
    - 6-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
    - 6-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid,
    - 6-Methylthio-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
    - 6-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
    - 6-Methylthio-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
  - 6-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
    - 6-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid.
    - 6-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
    - 6-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid.
    - 6-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid
  - 6-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid
    - 6-Trifluormethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid
    - 6-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,

- 6-Difluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
- 6-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
- 6-Difluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
- 6-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid,
- 6-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
- 6-Trifluor methoxy-2-ethoxy carbonyl-benzol sulfon a mid,
- 6-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid, 6-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
- 6-Trifluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid.

.5

## Ausgangsstoffe der Formel (IV):

#### Beispiel (IV-1)

5 Eine Mischung aus 25 g (95 mMol) 4-Methyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid, 9,4 g (95 mMol) n-Butylisocyanat und 100 ml Chlorbenzol wird zum Sieden erhitzt und bei der Rückflüßtemperatur wird 4 Stunden lang Phosgen eingeleitet. Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand durch Destillation unter vermindertem Druck (2 mBar) gereinigt.

Man erhält 11 g (40% der Theorie) 4-Methyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-ylsulfonylisocyanat vom Siedebereich 140°C - 145°C (bei 2 mBar), welches zu farblosen Kristallen erstarrt.

Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen der Formel (II) hergestellt werden:

- 4-Methyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Methyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Ethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,

10

15

10

15

20

25

4-Fluor-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Fluor-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat. 4-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-vl-sulfonylisocyanat. 4-Fluor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Chlor-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-vl-sulfonylisocyanat. 4-Chlor-2-ethoxycarbonyl-thiophen 3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Chlor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Brom-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-vl-sulfonylisocyanat. 4-Brom-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Brom-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Brom-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Methoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat. 4-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Methylthio-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat. 4-Methylthio-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat.

4-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,

10

15

20

25

4-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Trifluormethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat. 4-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat. 4-Difluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Diffuormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat. 4-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat. 4-Trifluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat. 4-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Trifluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 6-Methyl-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat 6-Methyl-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat, 6-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat, 6-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat, 6-Methyl-2-(oxetan-2-vl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat 6-Ethyl-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat. 6-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat, 6-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat. 6-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat. 6-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat. 6-Fluor-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,

6-Fluor-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat, 6-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat, 6-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat.

	o Flaci 2 (Oxetan-2-yi-uxycarbonyi)-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Chlor-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Chlor-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
5	6-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Chlor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Brom-2-methoxycarbonyl-phonylsulfonylisocyanat,
	6-Brom-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Brom-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
10	6-Brom-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Methoxy-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
15	6-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Methylthio-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Methylthio-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
20	6-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
25	6-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Trifluormethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,

- 6-Difluor methoxy-2-ethoxy carbonyl-phenyl sulfonyl isocyanat,
- 6-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
- 6-Difluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
- 6-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
- 6-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
  - 6-Trifluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
  - 6-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
  - 6-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
  - 6-Trifluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat.

10

15

# Ausgangsstoffe der Formel (VI):

# Beispiel (VI-1)

Eine Lösung von 21,2 g (90 mMol) 3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-ipropylester-Hydrochlorid in 60 ml konz. Salzsäure wird auf ca. -10°C abgekuhlt und
bei -10°C bis -5°C wird dann unter Rühren eine Lösung von 6,9 g (100 mMol)
Natriummirit in 13 ml Wasser tropfenweise dazu gegeben. Die Reaktionsmischung
wird ca. 60 Minuten bei -5°C bis 0°C gerührt. Die so erhaltene Diazoniumsalzlosung
wird bei ca. 15°C zu einer Lösung von 50 g Schwefeldioxid in 110 ml Essigsäure,
welche 10 ml einer gesättigten wässrigen Lösung von Kupfer(II)-chlorid enthält,
tropfenweise gegeben. Die Mischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur (ca.
20°C) gerührt, dann mit ca. 500 ml Methylenchlorid verdünnt, zweimal mit Eiswasser
gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand mit Petrolether digeriert und das hierbei
kristallin angefällene Produkt durch Absaugen isoiliert

Man erhält 17,0 g (67% der Theorie) 4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3sulfochlorid als gelben Feststoff vom Schmelzpunkt 58°C

Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen der Formel (VI) hergestellt werden:

- 4-Methyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid (Fp.: 56°C),
- 4-Methyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid (Fp.: 47°C).
- 4-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid (Fp.: 42°C).
- 4-Methyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,
  - 4-Ethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid.

10

15

20

4-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid. 4-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid. 4-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid 4-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid. 4-Fluor-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Fluor-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Fluor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid. 4-Chlor-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid 4-Chlor-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Chlor-2-(oxetan-2-vl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Brom-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Brom-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Brom-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid 4-Brom-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid

4-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,

4-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid.

4-Methoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid.

- 4-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
  4-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
  4-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
- 4-Methylthio-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
   4-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
   4-Methylthio-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid.

15

- 4-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
- 4-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,
- 4-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
- 4-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid.
- 4-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
- 4-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
- , representational sunochiona,
- 4-Trifluormethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,
- 4-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
- 4-Difluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
- 10 4-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
  - 4-Difluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid.
  - 4-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid.
  - 4-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
  - 4-Trifluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
  - 4-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
    - 4-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
    - 4-Trifluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid
  - 6-Methyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (Fp.: 109°C),
  - 6-Methyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (Fp.: 82°C),
- 20 6-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (Fp.: 52°C).
  - 6-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (Fp.: 51°C),
  - 6-Methyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
  - 6-Ethyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid.
  - 6-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
  - 6-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
    - 6-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
    - 6-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,

- 6-Fluor-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
- 6-Fluor-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
- 6-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
- 6-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid.
- 6-Fluor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
  - 6-Chlor-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
  - 6-Chlor-2-ethoxycarbonyl-benzelsulfoelilorid,
  - 6-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
  - 6-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid.
- 10 6-Chlor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzol-sulfochlorid,
  - 6-Brom-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
  - 6-Brom-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
  - 6-Brom-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
  - 6-Brom-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid.
- 15 6-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
  - 6-Methoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
  - 6-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid
  - 6-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
  - 6-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid.
- 20 6-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid.
  - 6-Methylthio-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
  - 6-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
  - 6-Methylthio-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,6-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
  - 6-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
  - 6-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid.
  - 6-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (amorph),

- 6-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
- 6-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (Fp.: 64°C),
- 6-Trifluormethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
- 6-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
- 6-Difluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
  - 6-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
  - 6-Difluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-benzoisulfochiorid,
  - 6-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
  - 6-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid.
- 6-Trifluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
  - 6-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
  - 6-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
  - 6-Trifluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid.

## Ausgangsstoffe der Formel (X):

### Beispiel (X-1)

Stufe I

10

5

Eine Mischung aus 192 g (1,43 Mol) Mercaptoessigsäure-i-propylester und 183 g (1,43 Mol) Methacrylsäure-i-propylester wird unter Schütteln mit 5 Tropfen Piperidin versetzt. Die Mischung wird auf 50°C erwärmt, mit weiteren 20 Tropfen Piperidin versetzt und 12 Stunden bei einer Badtemperatur von 100°C gerührt. Anschließend wird unter vermindertem Druck destilliert.

Man erhält 288 g (77% der Theorie) 2-Methyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)propionsäure-i-propylester als farbloses Öl vom Siedebereich 135°C bis 140°C bei 2 mBar.

- 15 Analog k\u00f6nnen beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt werden:
  - 2-Methyl-3-(methoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,
  - 2-Methyl-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-ethylester (Kp.: 105°C bis 112°C bei 1 mBar).
  - 2-Methyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-n-propylester (Kp.: 145°C bis 147°C bei 3 mBar),

10

15

20

25

2-Methyl-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester (Kp.: 150°C bis 152°C bei 0,1 mBar). 2-Methyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester (Kp.: 158°C bis 160°C bei 0,1 mBar), 2-Methyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester (Kp.: 162°C bis 165°C bei 0,1 mBar). 2-Ethyl-3-(methoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester, 2-Ethyl-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-ethylester, 2-Ethyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-n-propylester. 2-Ethyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-i-propylester. 2-Ethvl-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester, 2-Ethyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester, 2-Ethyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester, 2-Trifluormethyl-3-(methoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester, 2-Trifluormethyl-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-ethylester. 2-Trifluormethyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-n-propylester, 2-Trifluormethyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-i-propylester. 2-Trifluormethyl-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester, 2-Trifluormethyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester, 2-Trifluormethyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester, 2-Chlor-3-(methoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester, 2-Chlor-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-ethylester, 2-Chlor-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-n-propylester. 2-Chlor-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-i-propylester, 2-Chlor-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsaure-methylester.

2-Chlor-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester, 2-Chlor-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester.

10

15

20

Stufe 2

480 g (1,83 Mol) 2-Methyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-i-propylester werden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) zu einer Suspension von 246 g (3,0 Mol) Natrium-i-propylat in 1 Liter Toluol tropfenweise gegeben und die Mischung wird dann ca. 12 Stunden bei ca. 90°C gerührt. Anschließend wird sie auf eiskalte 2N-Salzsäure gegossen. Dann wird dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten Extraktionslösungen werden zweimal mit Wasser gewaschen. Die organischePhase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.

Man erhält 254 g (69% der Theorie) 4-Methyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester als hellgelbes Öl vom Siedepunkt 119°C bis 120°C bei 1 mBar.

Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

- 4-Methyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,
  - 4-Methyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester (Kp.: 112°C bei 4 mBar),
  - 4-Methyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester (Kp.: 127°C bis 128°C bei I mBar).
- 4-Ethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester.
  - 4-Ethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester,
  - 4-Ethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
  - 4-Ethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester,
  - 4-Trifluormethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,
- 25 4-Trifluormethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsaure-ethylester,

- 4-Trifluormethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
- 4-Trifluormethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester,
- 4-Chlor-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester.
- 4-Chlor-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester.
- 4-Chlor-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
- 4-Chlor-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsaure-i-propylester.

## Stufe 3

5

Eine Mischung aus 505 g (2,5 Mol) 4-Methyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester, 497 g (7,2 Mol) Hydroxylamin-Hydrochlorid, 753 g (3,8 Mol)
Bariumcarbonat und 2,5 Liter Isopropanol wird ca. 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird abgesaugt, der Filterkuchen mit heißem Isopropanol gewaschen und das Filtrat im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Der Rückstand wird in 2
Liter Diethylether aufgenommen, zweimal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 445 g (82% der Theorie) 4-Methyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2carbonsäure-i-propylester als hellgelbes öliges Rohprodukt, das öhne weitere Reinigung für die nächste Stufe eingesetzt wird.

Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

- 4-Methyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,
- 4-Methyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsaure-ethylester
  (farbloses Öl)

- 4-Methyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester (hellgelbes Öl),
- 4-Ethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester.
- 4-Ethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester,
- 4-Ethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
- 4-Ethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester,
- 4-Trifluormethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester.
- 4-Trifluormethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsaure-ethylester,
- 4-Trifluormethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
- 4-Trifluormethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester,
- 4-Chlor-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester.
- 4-Chlor-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester,
- 4-Chlor-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
- 4-Chlor-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester.

20

25

5

10

Stufe 4

334 g (1,54 Mol) 4-Methyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ipropylester werden in 5 Liter Methyl-t-butylether gelöst und mit einem Eisbad abgekühlt. Dann wird - nachdem das Eisbad wieder entfernt worden ist - zwei Stunden lang Chlorwasserstoff (Hydrogenchlorid) unter Rühren eingeleitet. Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der amorphe Rückstand aus Aceton kristallisiert.

Man erhalt 358 g (99% der Theorie) 3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsaure-ipropylester-Hydrochlorid als beigefarbenen Feststoff vom Schmelzpunkt 153°C. Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester-Hydrochlorid

(Fp.: 133°C),

3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester-Hydrochlorid

(Fp.: 152°C),

3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester-Hydrochlorid.

3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsäure-ethylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsaure-n-propylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester-Hydrochlorid.

15

20

10

5

Stufe 5

11,75 g (50 mMol) 3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsaure-i-propylester-Hydrochlorid werden in 100 ml Wasser gelost. Zu dieser Lösung werden 150 ml Methylenchlorid gegeben und dann wird Natriumhydrogencarbonat portionsweise dazu gegeben, bis pH 7 überschritten ist. Die Mischung wird 8 Stunden gerührt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der amorphe Rückstand aus Petrolether kristallisiert. Man erhält 7,2 g (73% der Theorie) 3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-ipropylester als beigefarbenen Feststoff vom Schmelzpunkt 40°C.

Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

- 3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester (Fp.: 133°C),
- 5 3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester (amorph).
  - 3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester
  - 3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
  - 3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester,
  - 3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester,
- 10 3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
  - 3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester.
  - 3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsaure-ethylester.
  - 3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsaure-n-propylester,
  - 3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester.

### Anwendungsbeispiele:

### Beispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit.
- 15 Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung

- In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 28, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 51, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 70, 72, 76, 77, 80, 81, 82, 84, 85, 86, 89, 93, 108, 121, 129, 130, 131, 134, 135, 136, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167 und 172 bei weitgehend guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Mais und Soja, sehr starke Wirkung gegen Unkräuter.
  - "ai." = Wirkstoff ("active ingredient")

Tabelle A: Pre-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Soja	Lo- lium	Poa	Sor- ghum	Ambro- sia	Matri- caria	Sola- num
5	30	0	20	95	95	90	95	95	95
1	30	10	-	95	95	90	95	95	95
6	125	e	-	95	95	95	95	95	95
7	60	0	0	95	-	95	95	95	-
8	60	30	0	95	90	80	90	95	95
9	125	0	-	80	80	60	95	90	95
10	250	0	20	80	90	70	95	95	95
12	125	0	0	80	80	60	95	95	95
13	125	30	-	90	80	70	95	95	90
16	30	-	0	95	95	90	95	95	95
17	30	-	0	80	95	60	95	95	95
18	60	10	0	80	95	90	95	95	95
19	60	0	0	95	95	-	95	95	90
20	125	10	0	95	95	90	95	95	95
21	125	0	0	95	95	95	95	95	95
22	125	20	10	95	95	80	95	95	95
23	125	0	0	-	80	60	90	95	90
28	60	0	-	95	95	95	95	95	95
30	30	.0	-	95	95	80	95	95	95
31	15	10	-	95	95	80	95	95	95

Tabelle A (Fortsetzung)

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Soja	Lo- lium	Poa	Sor- ghum	Ambro- sia	Matri- caria	Sola- num
32	60	20	20	95	95	60	95	95	95
33	125	10		-	90	80	90	95	95
34	60	iG	e	60	70	80	<del>9</del> 0	95	90
35	60	0	-	95	95	95	95	100	95
37	60	10	10	90	70	-	80	95	90
38	60	0	-	95	70	60	95	95	95
39	60	0	20	95	90	-	95	70	90
40	60	10	30	90	95	-	95	95	95
41	60	0	-	60	80	60	95	95	90
42	60	10	10	95	95	-	95	95	95
43	60	•	10	95	95	80	95	95	95
44	8	30	0	95	95	95	95	95	95
45	125	10	20	90	95	-	95	90	95
46	8	0	-	80	95	80	95	95	95
47	125	10	10	90	90	60	95	95	95
48	125	30	20	95	95		95	100	95
51	125	0	30	80	80	80	95	95	95
53	125	0	-	95	95	-	95	95	95
54	30	0	-	95	95	80	95	95	95
55	125	10	-	100	90	60	100	100	100
56	125	-	0	60	80	-		100	95

Tabelle A (Fortsetzung)

Wirkstoff ge- mäß Herstel- lungsbeispiel		Mais	Soja	Lo- lium	Poa	Sor- ghum	Ambro- sia	Matri- caria	Sola- num
57	60	0	-	95	95	95	-	95	95
58	125	20	-	80	95	-	-	100	95
59	125	0	-	100	70	-	95	100	95
61	125	0	-	95	95	80	100	95	95
62	125	0	-	80	90	60	-	95	95
63	60	10	-	100	95	80	100	100	100
64	60	10	30	90	60	-	100	100	100
65	125	20	-	80	80	80	-	95	95
66	125	0	•	100	-	100	•	100	100
67	60	0	-	100	-	90	-	100	100
68	125	5	10	80	90	60	95	100	95
70	60	10	-	90	90	-	90	100	100
72	125	10	-	90	70		95	100	100
76	60	0	30	95	-	95	-	100	95
77	60	0	-	95	-	90	-	100	90
80	125	0	-	95	-	90	-	100	95
81	60	-	-	100	-	95	-	100	100
82	60	0	-	60	-	90	-	100	100
84	125	5	30	95	-	90	-	95	100
85	125	60	-	95	-	95	-	100	100
86	125	10	40	80	-	70		100	95
89	125	0		100		90	_	100	100

Tabelle A (Fortsetzung)

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Soja	Lo- lium	Poa	Sor- ghum	Ambro- sia	Matri- caria	Sola- num
93	60	0		90	-	80		95	90
108	125	5		90	-	95	-	95	90
121	500	10	-	79		80	_	90	95
129	250	10	10	95	95	90	60	90	95
130	250	10	0	95	95	80	95	95	95
131	250	0	0	95	90	90	95	80	95
134	500	0	20	95	90	70	80	90	95
135	125	-	40	95	95	90	90	90	95
136	125	30	20	95	95	90	80	90	95
140	30	-	10	-	95	95	80	80	95
141	15	30	0	90	80	80	90	80	90
142	15	20	10	95	80		80	80	80
143	60	20	0	90	90	90	80	-	90
144	125	-	-	90	90	95	80	95	95
145	60	0	0	95	95	95	95	60	95
3	60	10	20	90	70		80	95	80
146	60	0 .	10	80	90	-	80	80	90
147	15	30	0	95	90	-	70	70	80
148	60	40	0	80	95	90	80	80	95
149	125	0	30	95	95	80	95	95	95
150	125	-	10	80	90	80	70	80	80

Tabelle A\_ (Fortsetzung)

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Soja	Lo- lium	Poa	Sor- ghum	Ambro- sia	Matri- caria	Sola- num	
151	15	20	10,	90	90	50	80	90	90	
152	125	-	20	95	95	95	95	80	95	
153	125	0	30	-	95	-	95	70	95	
154	60	0	0	95	95	95	70	70	90	
155	60	-	40	95	95	95	90	80	95	
156	60	0	10	70	90	70	70	95	70	
157	60	0	20	90	80	80	95	100	90	
158	30	10	-	95	95	60	95	95	95	
159	30	10	-	90	95	60	95	95	95	
160	60	30	10	90	90	60	90	95	90	
161	60	0	20	95	95	-	95	95	95	
162	60	٠.	0	95	95	90	80	95	95	
163	4	20	0.	80	95	60	80	-	90	
164	8	20	0	95	95	90	100	70	. 95	
165	8	0	10	-	90	70	80	90	80	
166	15	40	-	90	90	70	80	95	90	
167	60	-	30	80	95	95	90	95	90	
172	125	-	60	90	95	90	90	95	95	

10

20

### Beispiel B

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: I Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man I Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, giht die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5-15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 | Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

15 Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1, 5, 6, 7, 28, 30, 31, 32, 38, 44, 54, 63, 140, 141, 144, 151, 159, 162, 163, 164, 165 und 166 bei weitgehend guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Mais, sehr starke Wirkung gegen Unkräuter

Tabelle B: Post-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Digi- taria	Echi- no- chloa	Lo- lium	Sor- ghum	Ama- ran- thus	Gal- lium	Matri- caria	Stel- laria
5	30	10	95	80	70	90	100		95	90
1	125	60	95	95	90	95	100	-	100	100
6	400	20	90	95	95	80	100	90	100	100
7	60	15	95	95	95	100	-	95	95	100
28	60	10	90	80	60	95	100	80	90	100
30	60	15	90	70	60	95	100	85	100	100
31	30	5	95	95	90	80	100	80	100	95
32	60	70	70	100	70	95	95	70	80	90
38	60	10	70	90	-	95	100		95	95
44	60	50	60	90	70	100	100	95	95	-
54	60	30	-	95	95	95	100	85	100	100
63	60	-	50	90	70	80	100	90	95	100
140	250	-	95	90	-	95	100	95	90	70
141	30	10	70	90	-	90	100	90	70	95
144	250	•	95	95	70	95	100	95	70	95
151	30	60	90	70	60	90	95	90	90	90
159	60	-	60	80	60	70	95	95	100	100
162	60	-	70	80	90	80	-	-	60	90
163	60	60	80	70	80	95	100	95	100	95

Tabelle B (Fortsetzung)

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Digi- taria	Echi- no- chloa	Lo- lium	Sor- ghum	Ama- ran- thus	Gal- lium	Matri- caria	Stel- laria	
164	60	-	60	80	70	95	100	90	100	95	-
165	60	-	50	80	50	90	95	95	95	95	
166	60	-	70	70	50	90	95	95	100	95	

### Patentansprüche

 Substituierte Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I).

in welcher

5

10

15

- A für Sauerstoff, Schwefel, NH, N-Alkyl, N-Aryl, -CH=N- bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht,
- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht,
- R<sup>2</sup> für Cyano, Nitro, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy steht,
- R<sup>3</sup> für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl mit 5 Ringgliedern steht, von denen mindestens eines für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und ein bis drei weitere für Stickstoff stehen können.

20 sowie Salze von Verbindungen der Formel (I).

wobei die Verbindungen N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonylphenylsulfonyl)-oxazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonylphenylsulfonyl)-4-methyl-oxazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxy-

10

15

20

carbonyl-phenylsulfonyl)-4-ethyl-5-methyl-oxazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-oxazol-4-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-thiazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-4-methylthio-thiazol-2-carboxamid. N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2,5dimethyl-thiazol-4-carboxamid. N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2-chlor-thiazol-5-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonylphenylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid. N-(2-Chlor-6methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-chlor-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-3-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-3-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-5carboxamid N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methylisoxazol-4-carboxamid und N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3.5-dimethyl-isoxazol-4-carboxamid

ausgeschlossen sind.

- Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin
  - A für Sauerstoff, Schwefel, NH, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, N-Phenyl, -CH=N-bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht.
  - Q für Sauerstoff oder Schwefel steht.
  - R¹ für gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Halogen oder C₁-C₄Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch
    Cyano oder Halogen substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁C₄-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Halogen,
    C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl, oder
    für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-

30

25 .

s

10

15

Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl steht, wobei jeweils die Heterocyclylgruppe aus der Reihe Oxetanyl, Thietanyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Tetrahydrothienyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl ausgewählt ist,

- R<sup>2</sup> für Cyano, Nitro, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfinyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyloxy der C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyloxy steht, und
- R<sup>3</sup> für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl der nachstehenden Formeln steht,

worin

Q1, Q2 und Q3 jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie

R<sup>4</sup> für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, für C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylidenamino, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-carbonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-carbonylamino, für C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, für Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cylcoalkyl), C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl

25

R5

amino oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Trifluormethyl und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl steht,

10

5

für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C1-C4-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-carbonyl oder C1-C4-Alkoxycarbonyl substituiertes C1-C6-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C2-C6-Alkenyl oder C2-C6-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C1-C4-Alkoxy oder C1-C4-Alkoxy-carbonyl substituiertes C1-C6-Alkoxy, C1-C6-Alkylthio, C1-C6-Alkylamino oder C1-C6-Alkyl-carbonylamino, für C3-C6-Alkenyloxy, C3-C6-Alkinyloxy, C3-C6-Alkenylthio, C3-C6-Alkinylthio, C3-C6-Alkenylamino oder C3-C6-Alkinylamino, für Di-(C1-C4-alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Aziridino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C1-C4-Alkyl substituiertes C3-C6-Cycloalkyl, C5-C6-Cycloalkenyl, C3-C6-Cycloalkyloxy, C3-C6-Cycloalkylthio, C3-C6-Cycloalkylamino, C3-C6-Cycloalkyl-C1-C4-alkyl, C3-C6-Cycloalkyl-C1-C4-alkoxy, C3-C6-Cycloalkyl-C1-C4-alkylthio oder C3-C6-Cycloalkyl-C1-C4-alkylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C1-C4-Alkyl, Trifluormethyl, C1-C4-Alkoxy und/oder C1-C4-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl, Phenyl-C1-C4-alkyl, Phenoxy, Phenyl-C1-C4-alkoxy, Phenylthio, Phenyl-C1-C4-alkyl-

25

20

thio, Phenylamino oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino steht, oder  $\mathbb{R}^4$  und  $\mathbb{R}^5$  zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen, ferner

30

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Al

Alkinylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder C1-C4-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen.

- 5 sowie die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-ammonium-, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ammonium-, Tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ammonium-, Tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ammonium-, C<sub>5</sub>- oder C<sub>6</sub>-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl)-beitzyl-ammonium-Salze von Verbindungen der Formel (I),
  - wobei die in Anspruch 1 genannten Einzelverbindungen ausgeschlossen sind.
    - Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß darin
      - A Schwefel, N-Methyl, -CH=N- bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht,
      - Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- 15 RΙ für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl sub-20 stituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclo-hexylmethyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano. Fluor. Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenyl-25 methyl oder Phenylethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclyl-methyl steht, wobei jeweils die Heterocyclylgruppe aus der Reihe Oxetanyl, Thietanyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Tetrahydrothienyl ausgewählt ist.
- 30 R<sup>2</sup> für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor. Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl,

10

15

Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, Methoxy, Ethoxy, noder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methyltihio, Ethyltihio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Propenyloxy oder Propinyloxy steht, und

R<sup>3</sup> für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl der nachstehenden Formeln steht.

worin

 ${\rm Q}^{\,l}$  ,  ${\rm Q}^2$  und  ${\rm Q}^3$  jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie

R4 für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy oder Butenyloxy, für Dimethylamino oder Diethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

25

10

15

20

25

R5 für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Fluor, Chlor, Brom. für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butvl. für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, soder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, sodor t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Propenylthio, Propadienylthio Butenylthio. Propinylthio, Butinylthio, Propenylamino, Butenylamino, Propinylamino oder Butinylamino, für Dimethylamino, Diethylamino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy. Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzylthio, Phenylamino oder Benzylamino steht oder

30

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen ferner

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder iPropyl, n., i., s. oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Methoxy, Ethoxy, n. oder i-Propoxy, n. i., s. oder t-Butoxy, Propenyloxy, Butenyloxy, Propenyloxy, Butenyloxy, Propenyloxy, Butenylthio, Propenyl-thio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für Cyclopropyl stehen,

wobei die in Anspruch 1 genannten Finzelverbindungen ausgeschlossen sind.

- Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß darin
  - A Schwefel oder -CH=CH- steht.
  - Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
  - R<sup>1</sup> für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, 2-Cyano-ethyl, 2-Fluor-ethyl, 2,2-Difluor-ethyl, 2,2-Trifluor-ethyl, 2-Chlor-ethyl, 2,2-Dichlor-ethyl, 2,2-Trichlor-ethyl, 2-Methoxy-ethyl, 2-Ethoxy-ethyl oder Oxetanyl steht,
  - R<sup>2</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy oder Trifluorethoxy steht, und
  - R<sup>3</sup> für gegebenenfalls substituiertes Triazolinyl der nachstehenden Formel steht,

worin

Q1 für Sauerstoff oder Schwefel steht sowie

15

20

10

BNSDOCID: -WO\_\_9716449A1\_J\_>

R5

- R<sup>4</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl oder Propinyl, für Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, für Propenyloxy, für Dimethylamino oder für Cyclopropyl steht.
  - für Chlor oder Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n. oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor. Chlor. Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, noder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, noder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Propenylthio. Propadienylthio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Propenylamino, Butenylamino, Propinylamino oder Butinylamino, für Dimethylamino, Diethylamino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzylthio. Phenylamino oder Benzylamino steht, oder

25

5

10

15

20

10

15

 $R^4$  und  $R^5$  zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen.

- Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - (a) Sulfonamide der allgemeinen Formel (II)

in welcher

A, R1 und R2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

mit (Thio)Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel (III)

in welcher

 $Q \ und \ R^3 \ die in \ Anspruch \ 1 \ angegebene \ Bedeutung haben und$ 

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daßman

(b) Sulfonyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel (IV)

10

15

in welcher

A, Q, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung haben.

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

in welcher

к³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

oder daß man

(c) Sulfonsaurechloride der allgemeinen Formel (VI)

in welcher

A, R I und R2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

in welcher

R3 die oben angegebene Bedeutung hat,

und Metall(thio)cyanaten der allgemeinen Formel (VII) MOCN

(VII)

20 in welcher

10

15

Q die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

(d) Sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)

in welcher

A, R 1 und R2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit (Thio)Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (VIII)

in welcher

Q und R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

(e) Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (IX)

10

15

- 99 -

in welcher

A, Q, Ri und R2 die oben angegebene Bedeutung haben und

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

in welcher

R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und gegebenenfalls die nach den Verfahren (a), (b), (c), (d) oder (e) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) nach üblichen Methoden in Salze überführt.

- Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) oder einem ihrer Salze gemäß Anspruch 1.
- Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salzen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum
- 8. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß
  20 man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salze gemäß
  Anspruch 1 auf die Unkräuter oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

- Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salze gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
- Sulfonamide der Formel (IIa) und Sulfonsäurechloride der Formel (IVa)

in welcher jeweils

- R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht und
- R<sup>2</sup> für Cyano, Nitro, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy steht.

5 .

# ERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No PCT/EP 96/04559

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
1PC 5 C07D409/12 C07D249/12 C07D413/12 C07D271/06 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07DDocumentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Category ' 1-9 EP 0 569 810 A (BAYER AG) 18 November 1993 cited in the application see claims; examples 1-9 EP 0 507 171 A (BAYER AG) 7 October 1992 cited in the application see claims; examples EP 0 482 349 A (BASF AG) 29 April 1992 1-9 Х see claims; examples & DE 40 29 753 A cited in the application 1-9 EP 0 431 291 A (BAYER AG) 12 June 1991 Х cited in the application see claims; examples -/--Further documents are listed in the continuation of box C. Patent famuly members are listed in annex. Special categories of cited documents : 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the inventori 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alor 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person stilled "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed in the art & document member of the same patent lamily Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 27.02.97 19 February 1997 Name and mailing address of the ISA Authorized officer Tel. (-31-70) 340-3016 Fac (-31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fac (-31-70) 340-3016

De Jong, B

PCT/EP 96/04559

Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  segory   Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
tegory ' Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
EP 0 534 266 A (BAYER AG) 31 March 1993 cited in the application see claims; examples	1-9
EP 0 341 489 A (BAYER AG) 15 November 1989 cited in the application see claims; examples	1-9
EP 0 569 193 A (SQUIBB & SONS INC) 10 November 1993 see claims	1-9
US 4 877 440 A (CHRISTENSEN JOEL R ET AL) 31 October 1989 see example 17	10
11	1
1	1
13.1	
·	*
	1
·	
	1
	1.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intc onal Application No PCT/EP 96/04559

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0569810	18-11-93	DE-A- 4215878 AU-A- 3710593 BR-A- 9301834 CA-A- 2095967 JP-A- 6080653 US-A- 5256632	18-11-93 18-11-93 16-11-93 15-11-93 22-03-94 26-10-93
EP-A-0507171	07-10-92	DE-A- 4110795 AU-B- 658862 AU-A- 1218992 CA-A- 2064636 CA-A- 2189593 JP-A- 5194433 US-A- 5534137 US-A- 553486 US-A- 5597939	08-10-92 04-05-95 08-10-92 05-10-92 05-10-92 03-08-93 36-07-96 09-07-96 28-01-97
EP-A-0482349	29-04-92	DE-A- 4029753 CA-A- 2051537 JP-A- 4247072 US-A- 5252540	26-03-92 21-03-92 03-09-92 12-10-93
EP-A-0431291	12-06-91	DE-A- 3936623 AU-B- 623937 AU-A- 6360190 CA-A- 2029132 JP-A- 3153675 US-A- 5380863 US-A- 599944 US-A- 5985684 US-A- 5149356 US-A- 5276162	08-05-91 30-04-92 09-05-91 04-05-91 01-07-91 10-01-95 04-02-97 04-02-92 22-09-92 04-01-94
EP-A-0534266	31-03-93	DE-A- 4131842 CA-A- 2078811 JP-A- 5213907 US-A- 5488028 US-A- 5554761	01-04-93 26-03-93 24-08-93 30-01-96 10-09-96
EP-A-0341489	15-11-89	DE-A- 3815765	23-11-89

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family membe

Inte onal Application No PCT/EP 96/04559

Patent document cited in search report	Publication date	Patent memb		Publication date
EP-A-0341489		DE-D-	58909390	28-09-95
		JP-A-	2011579	16-01-90
		US-A-	5405970	11-04-95
		US-A-	5532378	02-07-96
		US-A-	5057144	15-10-91
		US-A-	5085684	04-02-92
		US-A-	5094683	10-03-92
		US-A-	5149356	22-09-92
		US-A-	5241074	31-08-93
		US-A-	5276162	04-01-94
EP-A-0569193	10-11-93	AU-A-	3838293	11-11-93
		CA-A-	2095174	07-11-93
		CN-A-	1084515	30-03-94
		HU-A-	65751	28-07-94
		IL-A-	105481	05-12-96
		JP-A-	6049046	22-02-94
		NZ-A-	247440	27-04-95
		PL-A-	298828	27-12-93
		US-A-	5514696	07-05-96
		ZA-A-	9302914	12-11-93
US-A-4877440	31-10-89	US-A-	4743290	10-05-88
		AU-B-	595528	05-04-90
		AU-A-	5758286	27-11-86
		CA-A-	1257262	11-07-89
		DE-A-	3683325	20-02-92
		EP-A-	0207609	07-01-87
		AU-B-	604831	03-01-91
		AU-A-	1106488	16-06-88
		EP-A-	0269386	01-06-88
		EP-A-	0333770	27-09-89
		WO-A-	8803922	02-06-88

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeseben

		PCI/EP 96	0/04559
IPK 6	riczierung des anmeldungsgegenstandes C07D409/12 C07D249/12 C07D413,	/12 C07D271/06	
Nach der Ir	sternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen b	Classifikation und der IPK	
B. RECHE	ERCHIERTE GEBIETE		
	rter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym) C070	bole )	
Recherchies	rte aber nicht zum Mindestprufstoff gehorende Veroffentlichungen, s	owen diese unter die recherchierten Gebiet	e fallen
Wahrend de	cr internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenhank (:	Name der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegn (fe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veroffentlichung, sowat erforderlich unter Anga	be der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
х	EP 0 569 810 A (BAYER AG) 18.Nove in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele	ember 1993	1-9
X	EP 0 507 171 A (BAYER AG) 7.0ktol in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele	ber 1992	1-9
x	EP 0 482 349 A (BASF AG) 29 Apri siehe Ansprüche: Beispiele & DE 40 29 753 A in der Anmeldung erwähnt	1 1992	1-9
x	EP 0 431 291 A (BAYER AG) 12.Jun in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele	i 1991	1-9
		-/	
	tere Veroffentlichungen und der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siche Anhang Patentfamilie	
' Besondere 'A' Veroff aher n 'E' alteres Anme	Kategonen von angegebenen Veroffendiehungen : endiehung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, uch als bezonders bedeutsam anzuschen ist. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen idedatum veroffendlicht worden ist	"T" Spatere Veroffentlichung, die nach der oder dem Prioritätsdatum veroffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern in Erfindung zugrundellegenden Prinzip Theorit angegeben ist "X" Veroffentlichung von besonderer Bede	nt worden ist und mit der sur zum Verstandnis des der i oder der ihr zugrundeliegende utung: die beanspruchte Erfind
schen andere soil oc	entlichung, die getignet ist, einen Priontateanspruch zweifelhaft er- en zu lasten, oder durch die das Veröffenüchungstatum einer en im Recherchenbencht genannten Veröffenülchung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ubri)	kann allein aufgrund dieser Veroffend erfinderischer Tängkeit berühend betr 'Y' Veroffendischung von besonderer Bede kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden wenn die Veroffentlichung m	ichung meht als neu oder auf achtet werden utung; die beanspruchte Erfind keit berühend betrachtet it nier oder mehreren anderen
	entlichung, die sich auf eine mundliche Offenbarung, lenutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anneldedatum, aber nach eanspruchten Prion ubdabum veröffentlicht worden ist	veroijenuichungen dieser Kategorie is	nebelievend ist
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	eherchenben chts
1	9.Februar 1997	<b>2</b> 7. 02. 97	
Name und	Postanschrift der Internationale Recherchenbehorde Europaisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2380 HV Rijwojk	Bevolimächugter Bediensteter	
	Tel. (= 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Faz: (= 31-70) 340-2016	De Jong, B	

Formblatt PCT-ISA 210 (Blass 2) (July 1992)

### INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzerchen

ALS WESENTLICH ANGESENEEN UNTERLAGEN  Beet channing dor Veroffentidelung, sowed enfordertich unter Angelve der im Bereicht kommenden Teile  EP 0 534 266 A (BAYER AG) 31.März 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele  EP 0 341 489 A (BAYER AG) 15.November 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele  EP 0 569 193 A (SQUIBB & SONS INC) 10.November 1993 siehe Ansprüche  US 4 677 440 A (CHRISTENSEN JOEL R ET AL) 31.Oktober 1989 siehe Beispiel 17
EP 0 534 266 A (BAYER AG) 31.März 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele  EP 0 341 489 A (BAYER AG) 15.November 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele  EP 0 569 193 A (SQUIBB & SONS INC) 10.November 1993 siehe Ansprüche US 4 877 410 A (CRRISTENSEM JOEL R ET AL) 31.Oktober 1989
in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele  EP 0 341 489 A (BAYER A6) 15.November 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele  EP 0 569 193 A (SQUIBB & SONS INC) 10.November 1993 siehe Ansprüche US 4 077 440 A (CHRISTENSEH JOEL R ET AL) 31.Oktober 1989
in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele  EP 0 569 193 A (SQUIBB & SONS INC) 10.November 1993 siehe Ansprüche US 4 877 140 A (CHRISTENSEH JOEL R ET AL) 31.Oktober 1989
10. November 1993 siehe Ansprüche US 4 877 440 A (CHRISTENSEH JOEL R ET AL) 31. Oktober 1999
31.0ktober 1989

Formblass PCT ISA 210 (Forsestrans von Blass 2) (July 199

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veroffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehoren

Int. onales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04559

Γ	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veroffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veroffentlichung
	EP-A-0569810	18-11-93	DE-A- 4215878 AU-A- 3710593 BR-A- 9301834 CA-A- 2095967 JP-A- 6080653 US-A- 5256632	18-11-93 18-11-93 16-11-93 15-11-93 22-03-94 26-10-93
	EP-A-0507171	07-10-92	DE-A- 4110795 AU-B- 658862 AU-A- 1218992 CA-A- 2064636 - CA-A- 2189593 JP-A- 5194433 US-A- 554337 US-A- 5534386 US-A- 5597939	08-10-92 04-05-95 08-10-92 05-10-92 05-10-92 03-08-93 30-07-96 09-07-96 28-01-97
	EP-A-0482349	29-04-92	DE-A- 4029753 CA-A- 2051537 JP-A- 4247072 US-A- 5252540	26-03-92 21-03-92 03-09-92 12-10-93
	EP-A-0431291	12-06-91	DE-A- 3936623 AU-B- 623937 AU-A- 6360199 CA-A- 2029132 JP-A- 3153675 US-A- 5380863 US-A- 599944 US-A- 5985684 US-A- 5149356 US-A- 5276162	08-05-91 30-04-92 09-05-91 04-05-91 01-07-91 10-01-95 04-02-97 04-02-92 22-09-92 04-01-94
	EP-A-0534266	31-03-93	DE-A- 4131842 CA-A- 2078811 JP-A- 5213907 US-A- 5488028 US-A- 5554761	01-04-93 26-03-93 24-08-93 30-01-96 10-09-96
	EP-A-0341489	15-11-89	DE-A- 3815765	23-11-89

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Int. onales Aktenzeichen PCT/EP 96/04559

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veroffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0341489		DE-D- JP-A- US-A- US-A- US-A- US-A- US-A- US-A- US-A- US-A-	58909390 2011579 5405970 5532378 5057144 5085684 5094683 5149356 5241074 5276162	28-09-95 16-01-90 11-04-95 02-07-96 15-10-91 04-02-92 10-03-92 22-09-92 31-08-93 04-01-94
EP-A-0569193	10-11-93	AU-A- CA-A- TN-A- HU-A- IL-A- JP-A- NZ-A- PL-A- US-A- ZA-A-	3838293 2095174 1034515 65751 105481 6049046 247440 298828 5514696 9302914	11-11-93 07-11-93 30-03-94 28-07-94 05-12-96 22-02-94 27-04-95 27-12-93 07-05-96 12-11-93
US-A-4877440	31-10-89	US-A- AU-B- AU-A- DE-A- EP-A- AU-B- AU-A- EP-A- WO-A-	4743290 595528 5758286 1257262 3683325 0207609 604831 1106488 0269386 0333770 8803922	10-05-88 05-04-90 27-11-86 11-07-89 20-02-92 07-01-87 03-01-91 16-06-88 01-06-88 27-09-89 02-06-88